

УДК 539.231

Механические свойства покрытий на основе магний-замещенного гидроксиапатита

В. Анорин, М. Козадаева

Научный руководитель: профессор, д. т. н., Р.А. Сурменев, доцент, к.ф.-м.н., М.А. Сурменева
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 43, 634050
E-mail: vea7@tpu.ru

Mechanical properties of coatings based on magnesium-substituted hydroxyapatite

V. Anorin, M. Kozadayeva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. R.A. Surmenev, Assoc. Prof., PhD., M.A. Surmeneva
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str. 43, 634050
E-mail: vea7@tpu.ru

Abstract. Hydroxyapatite (HA) is a common coating used for metal bone implants. In this work, small amount of magnesium was used as a doping agent to enhance HA osteoblast activity. The method of high-frequency magnetron sputtering is used to fabricate coatings from magnesium-substituted hydroxyapatite. In this study, the mechanical properties of magnesium-substituted hydroxyapatite coatings, such as hardness, Young's modulus and adhesion force, were investigated.

Key words: magnetron sputtering, hydroxyapatite coatings, hardness, Young's modulus.

Введение

Определение параметров твердости H , модуля упругости E , а также отношения H^3/E^2 и силы адгезии для покрытий на основе гидроксиапатита является важной задачей. Механические свойства покрытия определяют долговечность и эффективность в системе «кость-имплантат». Так, твердость покрытия определяет его сопротивляемость долговременному разрушению при постоянных нагрузках, модуль упругости определяет способность покрытия сохранять свою форму после нагрузок, отношение H^3/E^2 определяет устойчивость покрытия к пластичным деформациям, а сила адгезии – прочность сцепления покрытия и подложки.

Катионные замещения в гидроксиапатите (ГА), встраиваясь в кристаллическую решетку, искажают ее форму, что приводит к изменению механических свойств покрытия. При этом, могут наблюдаться изменение размера зерен покрытия, увеличение числа дислокаций, вакансий, междоузельных атомов, образование новых фаз, появление преимущественной ориентации зерен и анизотропных свойств.

Таким образом, исследования механических свойств покрытий на основе замещенного гидроксиапатита имеет большое значение. В данной работе были рассмотрены механические свойства покрытий, сформированных методом высокочастотного магнетронного распыления мишени на основе магний-замещенного ГА (Mg-ГА).

Актуальность данной работы заключается в необходимости получения новых биоматериалов. Целью данной работы является исследование механических свойств покрытий из на основе Mg-ГА на сплаве титана и ниобия (TiNb56 %).

Экспериментальная часть

Синтез порошка, используемый для изготовления мишени, проводился механохимическим методом. Синтез проходил по реакции [3]:



Мишень изготавливалась путем прессования порошка, смешанного с 10 вес. % поливинилового спирта на гидравлическом прессе с максимальным усилием 9,2 МПа. Затем

полученная после прессовки мишень подверглась отжигу при температуре 1100 °С со скоростью нагрева 5 град/мин и выдерживалась при данной температуре 1 час. Диаметр готовой мишени составил 220 мм. Напыление покрытий на подложки Ti-Nb сплава проводилось при мощности 500 Вт в течение пяти часов. В камере магнетронной распылительной системы устанавливалось давление $4 \cdot 10^{-2}$ Па. Исследования проведены на приборе Nanotriboindenter TI-950 (Hysitron Inc., USA). Для измерения твердости использовался индентор Берковича. Величина приложенной нагрузки варьировалась от 0,4 до 130 мН. На образцах с покрытиями индентирование проводили в центре образца. Отпечатки наносились в строчку сериями по 5 отпечатков, выполненных в одинаковых условиях нагружения с шагом от 50 мкм (для малых нагрузок) до 150 мкм (для больших нагрузок).

Исследование адгезионных свойств проводилось методом скретч-теста при помощи прибора Revetest® Scratch Tester. Использовался индентор Роквелла радиусом 200 мкм с прогрессирующей нагрузкой от 0,01 до 3 Н.

Результаты

На рисунке 1 представлена зависимость полученных значений твердости и модуля Юнга от глубины вдавливания для системы Mg-ГА покрытие-Ti-Nb подложка.

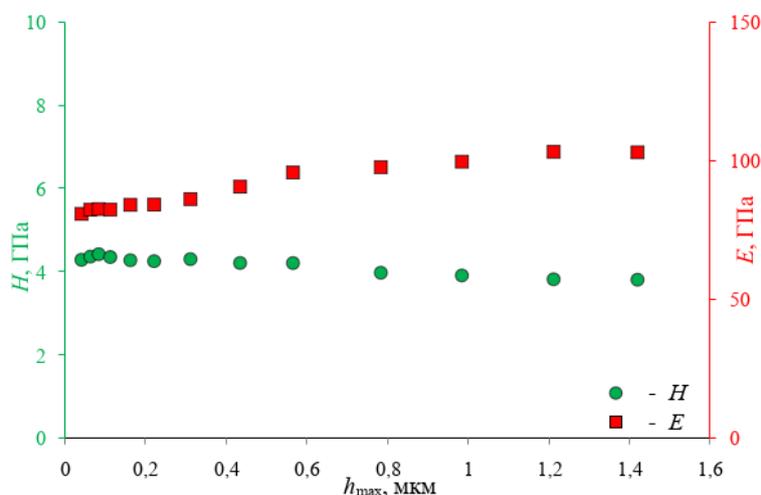


Рис. 1. Изменение твердости и модуля Юнга покрытия на основе Mg-ГА при увеличении глубины вдавливания

Твердость убывает при увеличении глубины вдавливания, а модулю Юнга возрастает. Это связано с влиянием отклика металлической подложки. Для корректной оценки механических свойств покрытий были взяты значения для глубины от 0 до 0,4 мкм.

Значения твердости и модуля Юнга для покрытий на основе Mg-ГА составили 4,5 ГПа и 82,8 ГПа, соответственно. Известно, что для тонких покрытий из гидроксиапатита типичные значения твердости и модуля Юнга составляют 4-4,5 ГПа и 120-150 ГПа, соответственно [4]. Таким образом, можно сделать вывод о том, что легирование гидроксиапатита магнием снижает его модуль Юнга. Данное явление можно объяснить структурными и морфологическими изменениями, которые происходят в результате добавления допанта.

Отношение H^3/E^2 для исследуемых образцов составило 0,013 ГПа. Для покрытий из чистого ГА значение данного отношения составляет около 0,004 ГПа [4]. Исходя из того, что отношение H^3/E^2 исследуемых образцов более чем в 4 раза превышает аналогичное значение для чистого ГА, можно сделать вывод о том, что покрытие на основе Mg-ГА обладает большой устойчивостью к пластическим деформациям.

На рисунке 2 представлен график зависимости полученных значений силы трения и сигнала акустической эмиссии от координаты индентора для системы Mg-ГА покрытие-Ti-Nb подложка.

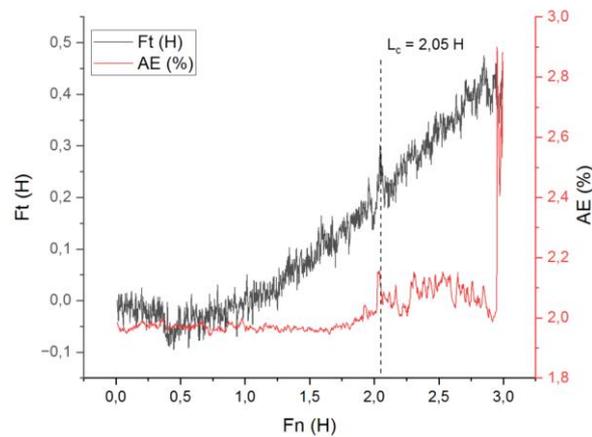


Рис. 2. Изменение силы трения и сигнала акустической эмиссии с ростом нагрузки в скретч-тесте для системы Mg-ГА покрытие-Ti-Nb подложка

Исходя из вида сигнала акустической эмиссии, можно сказать, что разрушение покрытия начинает наблюдаться в точке при нормальной нагрузке равной 2,05 Н. В этой же точке наблюдается скачок силы трения, обусловленный изменением коэффициента трения. Однако, при дальнейшем росте нагрузки сила трения снова падает и равномерно нарастает. Сигналы акустической эмиссии при этом остаются в прежнем диапазоне значений. Вероятно, при нагрузке 2,05 Н начинает происходить растрескивание покрытия, однако не происходит полного его отслоения, что говорит о когезионном характере разрушения.

Заключение

В ходе данной работы было проведено исследование механических покрытий на основе магний-замещенного гидроксиапатита, осажденных методом высокочастотного магнетронного распыления на подложке из титан-ниобиевого сплава. Значения твердости данного покрытия составило 4,5 ГПа, значение модуля Юнга – 82,8 ГПа. Отношение H3/E2 составило 0,013 ГПа. Тест на адгезионную прочность показал, что покрытие начинает растрескиваться и разрушаться по когезионному механизму при нормальной нагрузке 2,05 Н.

Данное исследование выполнено в рамках гранта РНФ 20-43-04430.

Список литературы

1. Wang L. et. al. Influence of the mechanical properties of biomaterials on degradability, cell behaviors and signaling pathways: current progress and challenges // *Biomaterials science*. – 2020. – Vol. 8, № 10. – P. 2714–2733.
2. Landi E. et. al. Biomimetic Mg-substituted hydroxyapatite: From synthesis to in vivo behaviour // *J Mater Sci Mater Med*. – 2008. – Vol. 19, № 1. – P. 239–247.
3. Ivanova A.A. et. al. Correlation between structural and mechanical properties of RF magnetron sputter deposited hydroxyapatite coating // *Materials Characterization*. – 2018. – Vol. 142. – P. 261–269.
4. Nelea V. et. al. Microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite thin films grown by RF magnetron sputtering // *Surface and Coatings technology*. – 2003. – Vol. 173, № 2–3. – P. 315–322.